

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

18. 07. 2003

Rec'd PCT/PTO  
**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

21 JAN 2005



REC'D 20 AUG 2003  
WIPO PCT

10/521810

## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 102 34 016.1

Anmeldetag: 26. Juli 2002

Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Ausbeuteerhöhung bei der Herstellung  
von mehrwertigen Alkoholen durch Spaltung acetal-  
haltiger Nebenprodukte

IPC: C 07 C 29/132

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-  
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 5. März 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

*Wehner*

*Wehner*

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Ausbeuteerhöhung bei der Herstellung von durch  
5 Kondensation von Formaldehyd mit einem höheren Aldehyd  
erhaltenen mehrwertigen Alkoholen, insbesondere Trimethylol-  
erhaltenen, Derivate dieser Alkohole enthaltenden und höher  
als der jeweilige Alkohol siedenden Gemischs (Hochsieder-  
10 fraktion) und Rückgewinnung des mehrwertigen Alkohols aus der  
säurebehandelten Hochsiederfraktion, dadurch gekennzeichnet,  
dass der Wassergehalt der Hochsiederfraktion 20 bis 90  
Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge aus Hochsiederfraktion  
und Wasser, beträgt.  
15
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der  
mehrwertige Alkohol durch Aldolisierung von Formaldehyd mit  
einem höheren Aldehyd in Gegenwart katalytischer Mengen eines  
tertiären Amins und Hydrieren der so erhaltenen Mono- oder  
20 Polymethylolalkanale, vorzugsweise von Dimethylolbutanal zu  
Trimethylolpropan, hergestellt wurde.  
25
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass es  
folgende Schritte aufweist:  
a) destillative Abtrennung der leichter als der mehrwertige  
Alkohol siedenden Komponenten vom Rohprodukt der Hydrie-  
rung der Mono- oder Polymethylolalkanale  
30 b) Auftrennung des erhaltenen Sumpfprodukts in einer zweiten  
Destillationsstufe in eine Hochsiederfraktion und eine  
die Hauptmenge des mehrwertigen Alkohols enthaltende  
Fraktion  
35 c) Säurebehandlung der Hochsiederfraktion  
d) Destillation der die Hauptmenge des mehrwertigen Alkohols  
enthaltenden Fraktion unter Abtrennen der leichter flüs-  
tigen Verbindungen (Mittelsiederfraktion) und Gewinnen  
40 von reinem mehrwertigen Alkohol  
dadurch gekennzeichnet, dass die mit säurebehandelte Hoch-  
siederfraktion in die Hydrierung der Mono- oder Polymethyl-  
olalkane zum mehrwertigen Alkohol zurückgeführt wird.  
45

2

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die durch Destillation aus der die Hauptmenge der mehrwertigen Alkohols enthaltenden Fraktion abgetrennte Mittelsiederfraktion vor der Säurebehandlung ganz oder teilweise mit der Hochsiederfraktion vermischt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Säurekonzentration von 0,1 Gew.-% bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge aus Hochsiederfraktion oder dem Gemisch aus Hochsiederfraktion und Mittelsiederfraktion und Wasser, beträgt.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Säure ausgewählt ist aus C<sub>1</sub>- bis C<sub>12</sub>-Carbonsäuren, C<sub>2</sub>- bis C<sub>12</sub>-Dicarbonsäuren, Sulfonsäuren, Mineralsäuren, Kohlendioxid, Schwefeldioxid und sauren Ionen-tauschern.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass Ameisensäure verwendet wird.
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die mehrwertigen Alkohole ausgewählt sind aus der Gruppe Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Trimethylolbutan, Neopentylglykol und Pentaerythrit.
25. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der mehrwertige Alkohol Trimethylpropan ist.

30

35

40

45

Verfahren zur Ausbeuteerhöhung bei der Herstellung von mehrwertigen Alkoholen durch Spaltung acetalhaltiger Nebenprodukte

### 5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Ausbeuteerhöhung bei der Herstellung von durch Kondensation von Formaldehyd mit einem höheren Aldehyd erhaltenen mehrwertigen Alkoholen durch Zersetzung von bei der Herstellung gebildeten Acetalen in einer durch Aufarbeitung erhaltenen Hochsiederfraktion mit einem Wassergehalt von 20 bis 90 Gew.-% durch Säurebehandlung.

Mehrwertige Alkohole werden in großem Maßstab durch Kondensation von Formaldehyd mit höheren, CH-aciden Aldehyden oder mit Wasser und Acrolein bzw. 2-Alkylacroleinen erhalten. Dabei unterscheidet man bei dieser Reaktion zwischen zwei prinzipiellen Durchführungsvarianten.

20 Zum einen ist dies das sogenannte Cannizarro-Verfahren, das wiederum unterteilt wird in das anorganische und das organische Cannizzaro-Verfahren. Bei der anorganischen Variante setzt man einen Überschuß an Formaldehyd mit dem entsprechenden Alkanal in Gegenwart von stöchiometrischen Mengen einer anorganischen Base wie 25 NaOH oder Ca(OH)<sub>2</sub> um. Das in der ersten Stufe gebildete Methyloalkanal reagiert in der zweiten Stufe mit dem überschüssigen Formaldehyd in einer Disproportionierungsreaktion zum mehrwertigen Alkohol und dem Formiat der entsprechenden Base, also etwa zu Natrium- oder Kalziumformiat. Der Anfall dieser Salze 30 stellte einen Nachteil dar, da sie schwierig vom Reaktionsprodukt abzutrennen sind, und außerdem ein Äquivalent Formaldehyd verloren geht.

Bei dem organischen Cannizzaro-Verfahren wird anstelle einer anorganischen Base ein tertiäres Alkylamin eingesetzt. Es fällt als unerwünschtes Nebenprodukt Trialkylammoniumformiat an. Somit geht auch hier ein Äquivalent des Formaldehyds verloren.

Die Nachteile des Cannizzaro-Verfahrens werden bei dem sogenannten Hydrierverfahren vermieden. Dabei bringt man Formaldehyd mit dem entsprechenden Aldehyd in Gegenwart von katalytischen Mengen eines Amins zur Reaktion. Damit wird erreicht, daß die Reaktion auf der Stufe des alkylolierten Aldehyds anhält. Nach Abtrennung des Formaldehyds wird das Reaktionsgemisch, das neben dem erwähnten alkylolierten Aldehyd noch geringe Mengen des entsprechenden mehrwertigen Alkohols und von Acetalen der gebildeten Alkohole

enthält, einer Hydrierung unterworfen, bei der der gewünschte mehrwertige Alkohol erhalten wird.

Ein besonders effektives Verfahren zur Herstellung von durch 5 Kondensation von Aldehyden mit Formaldehyd erhältlichen Alkoholen wird dabei in der WO 98/28253 beschrieben. Hohe Ausbeuten, verbunden mit den Anfallen geringer Mengen an Koppelprodukten, werden mit diesem Verfahren ermöglicht. Es wird dabei so verfahren, daß der höhere Aldehyd mit der 2- bis 8-fachen Menge Formaldehyd 10 in Gegenwart eines tertiären Amins umgesetzt wird, und man das so erhaltene Reaktionsgemisch in zwei Lösungen auftrennt, wobei eine Lösung das erwähnte vollständig methylierte Alkanal und die andere Lösung nicht umgesetztes Ausgangsprodukt aufweist. Diese letzte Lösung wird in die Reaktion zurückgeführt. Die Auftrennung 15 erfolgt durch Destillation oder einfaches Abtrennen der wässrigen von der organischen Phase. Die das Produkt enthaltende Lösung wird einer katalytischen und/oder thermischen Behandlung unterworfen, um nicht-vollständig alkylolierte Alkanale in die gewünschten vollständig methylierten Verbindungen zu überführen. 20 Hierbei entstandenes Nebenprodukt wird durch Destillation abgetrennt, und der so erhaltene Sumpf wird der katalytischen Hydrierung, die zu den mehrwertigen Alkoholen führt, unterworfen.

Beispiele für wichtige, mit den beschriebenen Verfahren hergestellte Alkohole sind Neopentylglycol, Pentaerythrit, Trimethylolethan, Trimethylolbutan und insbesondere Trimethylolpropan (TMP).

Sowohl nach dem Cannizzaro- als auch nach dem Hydrierverfahren 30 dargestellte Alkohole müssen destillativ von Komponenten befreit werden, die leichter flüchtig sind (sogenannte Leichtsieder) bzw. schwerer flüchtig sind als dieser (sogenannte Hochsieder) als auch von im Bereich des Alkohols siedenden Komponenten (sogenannte Mittelsieder). Leichtsieder sind dabei insbesondere Wasser, Methanol und bei Verwendung eines Amins als Katalysator das freie Amin.

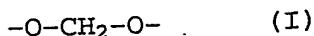
Bei den Hochsiedern und Mittelsiedern handelt es sich oft um Verbindungen, die Derivate des hergestellten mehrwertigen Alkohols 40 sind und aus diesem durch Reaktion mit beispielsweise Formaldehyd, Methanol oder auch einem im Verlauf des Verfahrens anfallenden Aldehyd oder Alkohol entstanden sind.

Für die Anwendung des mehrwertigen Alkohols ist insbesondere ein 45 niedriger Gehalt des Alkohols an formaldehydhaltigen Acetalen von Bedeutung.

3

Unter formaldehydhaltigen Acetalen werden dabei alle Verbindungen verstanden, die sich von Formaldehyd ableiten und das Struktur-  
element

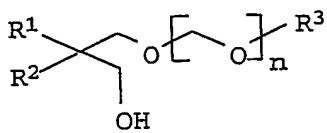
5



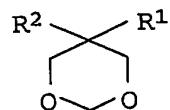
aufweisen und auch als Formale bezeichnet werden können.

Bei der Herstellung mehrwertiger Alkohole treten formaldehydhaltige Acetale der allgemeinen Formeln (IIa) oder (IIb)

15



(IIa)



(IIb)

auf, in denen

20  $\text{R}^1, \text{R}^2$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{10}$ -Alkyl,  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{10}$ -Hydroxyalkyl, Carboxyl oder  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkoxy carbonyl, bevorzugt  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{10}$ -Alkyl und  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{10}$ -Hydroxyalkyl,

25  $\text{R}^3$  Wasserstoff,  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{10}$ -Alkyl, bevorzugt  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_8$ -, besonders bevorzugt  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_5$ -Alkyl, oder  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{10}$ -Hydroxyalkyl, bevorzugt  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_8$ -, besonders bevorzugt  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_5$ -Alkyl, und

30  $\text{n}$  eine ganze Zahl von 1 bis 4, bevorzugt von 1 bis 3 und besonders bevorzugt 1 bis 2,

bedeuten und die Alkylreste jeweils verzweigt oder unverzweigt sein können.

35

Beispiele für  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  sind Wasserstoff, Methyl, Ethyl, iso-Propyl, n-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sek-Butyl, tert-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Decyl, Hydroxymethyl, Carboxyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl oder n-Butoxycarbonyl, bevorzugt Wasserstoff, Hydroxymethyl, Methyl und Ethyl, besonders bevorzugt Hydroxymethyl, Methyl und Ethyl.

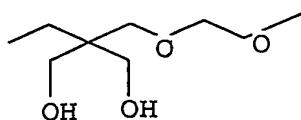
Beispiele für  $\text{R}^3$  sind Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, 2-Methylpropyl, 2-Methylbutyl, 2-Ethyl-3-hydroxypropyl, 45 2-Methyl-3-hydroxypropyl, 2,2-Bis(hydroxymethyl)butyl, 2,2-Bis(hydroxymethyl)propyl, 2,2-Dimethyl-3-hydroxypropyl,

4

3-Hydroxypropyl, 3-Hydroxy-2-(hydroxymethyl)propyl oder  
3-Hydroxy-2,2-bis(hydroxymethyl)propyl.

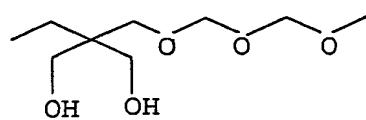
Typische formaldehydhaltige Acetale sind beispielsweise für den  
5 Fall der Synthese des dreiwertigen Alkohols Trimethylolpropan  
(TMP) aus Formaldehyd und n-Butyraldehyd in Gegenwart katalytischer Mengen an Trialkylamin die nachfolgend genannten TMP-Formaldehyd-Methanol-Acetale (IIIa) und (IIIb), welche im Rohprodukt  
des Hydrierverfahren zu 0,05 bis 10 Gew.-% enthalten sein können,

10



15

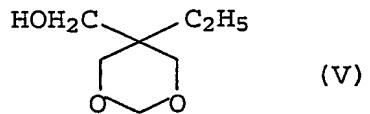
(IIIa)



(IIIb)

aber auch das lineare bis-TMP-Formal  $[C_2H_5C(CH_2OH)_2CH_2O]_2CH_2$  (IV)  
und das cyclische TMP-Formal

20



(V).

25 Es ist offensichtlich, dass die Bildung dieser Einheiten des  
mehrwertigen Alkohols, insbesondere TMP-Einheiten, enthaltenden  
Acetale unerwünscht ist, da sie die Ausbeute an gewünschtem Pro-  
dukt deutlich senken und zudem die Anwendungseigenschaften des  
Produktalkohols negativ beeinflussen. Um diese Nachteile zu ver-  
30 meiden, ist es wünschenswert, die formaldehydhaltigen Acetale zu  
spalten und die TMP-Einheiten zurückzugewinnen. Dabei werden in  
der Literatur verschiedene Verfahren offenbart, um dieses zu er-  
reichen.

35 In US 6 096 905 ist ein Verfahren offenbart, bei dem eine durch  
das Cannizarro-Verfahren erhaltene, das lineare bis-TMP-Formal  
oder das lineare bis-Trimethylolethanformal enthaltende Zusam-  
men-  
setzung mit einem stark sauren Katalysator bei 30 bis 300°C 1/2  
bis 8 Stunden lang behandelt wird. Die behandelte Zusammensetzung  
40 soll nicht mehr als 15 Gew.-% Wasser enthalten. Der Zusatz eines  
mit Wasser ein Azeotrop bildenden Kohlenwasserstoffs wird empfoh-  
len, um den Wassergehalt niedrig zu halten.

Aus DD-A 287 251 ist die Rückgewinnung von Trimethylolpropan aus  
45 schwerer als Trimethylolpropan flüchtigen Nebenprodukten durch  
Säurespaltung bekannt. Die beschriebene Herstellung des Trime-  
thylolpropans erfolgt nach dem Cannizarro-Verfahren. Für die Säu-

respaltung wird daher ein Maximalgehalt an Alkali bzw. Erdalkali-verbindungen von 0,05 kg/kg angegeben. Wie schon in US 6 096 905 wird auch in der DD-A 287 251 die Wasserkonzentration bei der Säurespaltung der hochsiedenden Nebenprodukte als kritische Größe 5 für den Umsatz angesehen. In der DD 287 251 wird ein möglichst geringer Wassergehalt, maximal jedoch 0,05 kg/kg, empfohlen.

Nachteilig an beiden aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren ist es, dass das stark saure Medium zu Nebenreaktionen führen 10 kann, welche Eigenschaften des gewünschten mehrwertigen Alkohols, wie die Farbzahl nachteilig beeinflussen können.

Die der vorliegenden Erfindung zugrundeliegenden Aufgabe ist daher, die Bereitstellung eines Verfahrens, das es erlaubt, die 15 Ausbeuteverluste bei der Herstellung mehrwertiger Alkohole, insbesondere TMP, bevorzugt nach dem Hydrierverfahren, durch die Bildung hochsiedender TMP-haltiger Nebenprodukte zu verringern. Das Verfahren soll effektiv und nicht aufwendig sein, gleichzeitig jedoch die Ausbeute an mehrwertigem Alkohol so verbessern, 20 dass sich ein Einsatz insbesondere beim Hydrierverfahren lohnt.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Ausbeuteerhöhung bei der Herstellung von durch Kondensation von Formaldehyd mit einem höheren Aldehyd erhaltenen mehrwertigen Alkoholen, insbesondere Trimethylolpropan, durch Säurebehandlung eines durch Aufarbeitung erhaltenen, Derivate dieser Alkohole enthaltenden und höher als der jeweilige Alkohol siedenden Gemischs (Hochsiederfraktion) und Rückgewinnung des mehrwertigen Alkohols aus der säurebehandelten Hochsiederfraktion, wobei der Wassergehalt 25 der Hochsiederfraktion 20 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 40 bis 80 Gew.-% und insbesondere bevorzugt 70 bis 75 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge aus Hochsiederfraktion und Wasser, beträgt.

Es wurde überraschenderweise gefunden, dass bei hohen Wasser- 35 gehalten der die Hochsieder enthaltenden Fraktion eine effektive Zersetzung des jeweiligen hochsiedenden Derivats und somit eine deutliche Ausbeuteerhöhung erreicht werden kann. Durch dieses einfache Verfahren ergibt sich eine Ausbeutesteigerung, die bis zu mehreren Prozent betragen kann.

40 Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren kann die Synthese der mehrwertigen Alkohole sowohl nach dem Cannizarro als auch nach dem Hydrierverfahren erfolgt sein.

45 Das durch das Cannizarro-Verfahren erhaltene Synthesegemisch wird üblicherweise aufgearbeitet, in dem zunächst die als Katalysator dienende anorganische oder organische Base wie NaOH, Ca(OH)<sub>2</sub> oder

tertiäres Alkylamin neutralisiert und überschüssiger Aldehyd abgetrennt wird. Anschließend wird der mehrwertige Alkohol vom Formiat der anorganischen oder organischen Base und vom Wasser getrennt (Leichtsieder). Das gewonnene den mehrwertigen Alkohol 5 enthaltende Rohprodukt weist neben Verbindungen der als Katalysator verwendeten Base wie zum Beispiel Salze wie Formiate, Nebenprodukte wie Acetale und Ester und andere höher als der mehrwertige Alkohol siedende Verbindungen auf. Diese Nebenprodukte werden üblicherweise durch Destillation vom Hauptprodukt ge- 10 trennt, wobei eine schwerer als der mehrwertige Alkohol siedende Fraktion (Hochsiederfraktion) und eine leichter flüchtige Fraktion (Mittelsieder) erhalten wird. Aus dieser durch die an sich bekannte Aufarbeitung erhaltenen Hochsiederfraktionen, die schwerer als der mehrwertige Alkohol siedende Verbindungen wie die 15 vorstehend genannten formaldehydhaltigen Acetale der allgemeinen Formeln (IIa) und (IIb) enthält, werden durch das erfindungsgemäße Verfahren schonend und effektiv die gebundenen Einheiten des mehrwertigen Alkohols zurückgewonnen.

20 Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren jedoch auf aus Synthesegemischen des Hydrierverfahrens durch Aufarbeitung erhaltene Hochsiederfraktionen angewendet. Der mehrwertige Alkohol wird beim Hydrierverfahren durch Aldolisierung von Formaldehyd mit einem höheren Aldehyd in Gegenwart katalytischer Mengen eines 25 tertiären Amins und Hydrieren der so erhaltenen Mono- oder Poly-methylolalkanole, vorzugsweise von Dimethylolbutanol zu Tri-methylolpropan, hergestellt wie in der Literatur beschrieben.

Beispiele verschiedener Verfahrensvarianten finden sich dabei in 30 den Anmeldungen DE-A-25 07 461, DE-A-27 02 582 und DE-A-28 13 201, die bereits oben zitiert wurden. Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich besonders zur Ausbeuteerhöhung bei Synthesegemischen, die nach dem in der WO 98/28253 beschriebenen Verfahren hergestellt wurden. Eine kurze Beschreibung dieses Verfahrens findet sich weiter oben. Die Aufarbeitung erfolgt dann in üblicher Weise, wie in der Literatur beschrieben, generell durch Abtrennen von Wasser und anschließender Destillation. Die Hochsiederfraktion kann bei der Aufarbeitung vom Produkt und Mittelsiedern abgetrennt werden, beispielsweise durch Destillation. In 40 einer separaten Stufe wird dann mit der Hochsiederfraktion das erfindungsgemäße Verfahren durchgeführt und der durch Zersetzen der Hochsieder erhaltene Produktalkohol abdestilliert.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Ausbeuteerhöhung lässt sich 45 besonders gut durchführen mit einer durch das in DE-A 199 63 435 beschriebene Verfahren erhaltene Hochsiederfraktion. Die Offenba-

rung der genannten Anmeldung ist durch Referenz in die vorliegende Anmeldung einbezogen.

Bei dem in DE-A 199 63 435 offenbarten Verfahren wird durch Hydrierung von Mono- oder Polymethylolalkanolen erhaltener mehrwertiger Alkohol, insbesondere aus 2,2-Dimethylolbutanol erhaltenes Trimethylolpropan (TMP), destillativ aufgearbeitet, wobei in der ersten Stufe von dem nach der Hydrierung erhaltenen Rohprodukt Wasser und andere Leichtsieder wie Methanol, Trialkylamin, 10 Trialkylammoniumformiat durch Destillation abgetrennt werden.

Von dem in der ersten Stufe als Sumpfprodukt gewonnenen Gemisch, enthaltend den mehrwertigen Alkohol, insbesondere TMP, Hochsieder und einen Teil leichter als der mehrwertige Alkohol siedende 15 Verbindungen wie zum Beispiel TMP-Formiat, Ethylpropandiol, cyclisches TMP-Formal (im folgenden Mittelsieder genannt) werden, die Hauptmenge des mehrwertigen Alkohols, insbesondere TMP, und die Mittelsieder destillativ von den Hochsiedern getrennt. Die Hochsiederfraktion wird sodann im erfindungsgemäßen Verfahren mit 20 Säure behandelt.

Aus der die Hauptmenge des mehrwertigen Alkohols und die Mittelsieder enthaltenden Fraktion wird unter Abtrennen der Mittelsieder der reine mehrwertige Alkohol gewonnen, der fakultativ einer 25 weiteren Reindestillation zum Gewinnen von mehrwertigen Alkohol mit niedriger Farbzahl unterworfen werden kann.

Aus der Hochsiederfraktion kann nach der erfindungsgemäßen Säurebehandlung der Produktalkohol, bevorzugt durch Destillation, zu 30 rückgewonnen werden. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahren wird die säurebehandelte Hochsiederfraktionen jedoch direkt ganz oder teilweise in die Hydrierstufe des Hydrierverfahren, d.h. in die Hydrierung der Mono- oder Polymethyl-olalkanale zum mehrwertigen Alkohol, insbesondere des Dimethylolbutanals zum TMP, zurückgeführt. Bei 35 teilweiser Rückführung der säurebehandelten Hochsiederfraktion werden aus dieser vor Rückführung hochsiedende Nebenprodukte über eine destillative Trenneinrichtung oder einen Phasenscheider abgetrennt. Die abgetrennten Nebenprodukte können beispielsweise 40 verbrannt oder anderweitig entsorgt werden.

Diese Verfahrensweise bietet gegenüber der direkten Abtrennung des Produktalkohols aus der säurebehandelten Hochsiederfraktion den Vorteil, dass die Rückbildung hochsiedender Acetale durch 45 Umacetalisierung durch die Hydrierung entstandener Aldehyde ver-

mieden wird und dadurch Ausbeuteerhöhungen im Bereich von mehreren Prozent möglich werden.

In einer besonderen Ausführungsform kann weiterhin die von der 5 Hauptmenge des mehrwertigen Alkohols abgetrennte Mittelsiederfraktion ganz oder teilweise zurückgeführt und mit der Hochsiederfraktion vermischt der Säurebehandlung unterzogen werden. Diese Vermischung mit der Mittelsiederfraktion führt zu einer weiteren Ausbeutesteigerung durch die Spaltung mittelsiedender 10 Acetale. Es wäre auch möglich, die Mittelsiederfraktion anstelle der Hochsiederfraktion nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zu behandeln. Erfindungsgemäß wurde jedoch festgestellt, dass die Behandlung der Hochsiederfraktion für sich oder vermischt mit den 15 Mittelsiedern vorteilhaft ist.

15 Erfindungsgemäß wurde erkannt, das Wassergehalte der Hochsiederfraktion von 20 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 40 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 70 bis 75 Gew.-%, eine besonders effektive Rückgewinnung von mehrwertigem Alkohol, insbesondere TMP aus der Hochsiederfraktion ermöglicht. Die Einstellung der erfindungsgemäßen 20 Wassergehalte erfolgt durch Wasserzugabe.

Die Menge an Säure, die nach der vorliegenden Erfindung zur Zersetzung der Hochsieder dem Gemisch zugegeben wird, beträgt 25 erfindungsgemäß 0,1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge aus Hochsiederfraktion und Wasser, oder das Gemisch aus Hochsiederfraktion und Mittelsiederfraktion und Wasser, bevorzugt 0,1 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 2,5 Gew.-%.

30 Als Säuren können erfindungsgemäß C<sub>1</sub>- bis C<sub>12</sub>-Carbonsäuren wie Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, 2-Ethylhexansäure und Milchsäure, C<sub>2</sub>- bis C<sub>12</sub>-Dicarbonsäuren wie Oxalsäure, Malonsäure, Maleinsäure, Bernsteinsäure und Weinsäure, Sulfonsäuren, Mineralsäuren wie Schwefelsäure, Phosphorsäure und 35 schwefelige Säure, saure Gase in gasförmiger oder wässriger Form wie Kohlendioxid oder Schwefeldioxid oder saure Ionentauscher. Bevorzugt werden Ameisensäure und Phosphorsäure verwendet. Es ist besonders bevorzugt Ameisensäure zu verwenden.

40 Es wurde erfindungsgemäß erkannt, dass Ameisensäure besonders geeignet ist. Dies ist überraschend, da Ameisensäure im Gegensatz zu den Mineralsäure TMP-Ester bildet und diese TMP-Formiate nur schwer von mehrwertigen Alkohol zu trennen sind.

45 Insbesondere in der weiter oben beschrieben besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahren, in der die säurebehandelte Hochsiederfraktion ganz oder teilweise, vorzugsweise

ganz, in die Hydrierung rückgeführt wird, können die Vorteile der Ameisensäure ausgeschöpft werden, denn die im Hydrierverfahren zur Herstellung mehrwertiger Alkohole bevorzugt verwendeten Hydrierkatalysatoren sind in der Lage Formiate zu spalten. Derartige Hydrierkatalysatoren sind beispielsweise in der DE 101 52 527.7 "Verfahren zur Zersetzung von Ammoniumformiaten in polyolhaltigen Reaktionsgemischen" offenbart, auf deren Offenbarung hier ausdrücklich Bezug genommen wird.

10 Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird die Hydrierung in Gegenwart des aus der DE-A 198 09 418, auf die hier ausdrücklich Bezug genommen wird, bekannten Katalysators, der einen anorganischen Träger, der  $TiO_2$  enthält, und als Aktivkomponente Kupfer oder ein Gemisch aus Kupfer mit mindestens einem der 15 Metalle, ausgewählt aus der Gruppe Zink, Aluminium, Cer, einem Edelmetall und einem Metall der VIII. Nebengruppe, umfasst und dessen spezifische Kupferoberfläche maximal  $10 \text{ m}^2/\text{g}$  beträgt, durchgeführt. Diese Katalysatoren weisen bevorzugt als Träger  $TiO_2$  oder eine Mischung aus  $TiO_2$  und  $Al_2O_3$  oder eine Mischung aus  $TiO_2$  20 und  $ZrO_2$  oder eine Mischung aus  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$  und  $ZrO_2$  auf, besonders bevorzugt wird  $TiO_2$  verwendet. Bei der Herstellung dieses Katalysators gemäß DE-A 19809418 kann metallisches Cu-Pulver als weiteres Additiv während der Tablettierung zugesetzt werden, dass die Kupferoberfläche maximal  $10 \text{ m}^2/\text{g}$  beträgt.

25

Die erfindungsgemäße Säurebehandlung der Hochsiederfraktion findet statt bei Temperaturen von 30 bis  $180^\circ\text{C}$ , bevorzugt 80 bis  $120^\circ\text{C}$ . Dabei werden auf die Hochsiederfraktion bezogene Verweilzeiten gewählt, die von 0,5 bis 10 Stunden, vorzugsweise von 1 30 bis 6 Stunden, reichen.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist nicht ausgeprägt druckabhängig. Die Zersetzung kann im Vakuum, unter Normaldruck oder auch unter Anlegen eines äußeren Drucks durchgeführt werden, bevorzugt unter Normaldruck oder unter dem Eigendruck des Systems. Dabei kann ohne Inertgasatmosphäre, oder mit einer solchen, wie beispielsweise einer Argon- oder Stickstoffatmosphäre, gearbeitet werden.

40 Das Verfahren ist auf alle mehrwertigen Alkohole anwendbar, die durch Kondensation von Formaldehyd mit höheren Aldehyden unter Zugabe katalytischer Mengen Trialkylamin und nachfolgender Hydrierung hergestellt werden können. Geeignete höhere Aldehyde sind praktisch alle Alkanale mit einem aciden Wasserstoffatom in 45  $\alpha$ -Stellung zur Carbonylgruppe. Es können aliphatische Aldehyde mit 2 bis 24 C-Atomen als Ausgangsmaterialien verwendet werden, die geradkettig oder verzweigt sein oder auch alicyclische Grup-

10

pen enthalten können. Ebenso sind araliphatische Aldehyde als Ausgangsstoffe geeignet, vorausgesetzt daß sie eine Methylengruppen in  $\alpha$ -Stellung zur Carbonylgruppe enthalten. Im allgemeinen werden Aralkylaldehyde mit 8 bis 24 C-Atomen, vorzugsweise mit 8 bis 12 C-Atomen als Ausgangsmaterialien verwendet, beispielsweise Phenylacetalddehyd. Bevorzugt werden aliphatische Aldehyde mit 2 bis 12 C-Atomen, beispielsweise 3-Ethyl-, 3-n-Propyl-, 3-Isopropyl-, 3-n-Butyl-, 3-Isobutyl-, 3-sek.-Butyl-, 3-tert.-Butyl-butanal sowie entsprechende n-pantanale, -n-hexanale, -n-heptanale; 4-Ethyl-, 4-n-Propyl-, 4-Isopropyl-, 4-n-Butyl-, 4-Isobutyl-, 4-sek.-Butyl-, 4-tert.-Butyl-pantanale, -n-hexanale, -n-heptanale; 5-Ethyl-, 5-n-Propyl-, 5-Isopropyl-, 5-n-Butyl-, 5-Isobutyl-, 5-sek.-Butyl-, 5-tert.-Butyl-n-hexanale, -n-heptanale; 3-Methyl-hexanal, 3-Methyl-heptanal; 4-Methyl-pentanal, 4-Methyl-heptanal, 5-Methyl-hexanal, 5-Methylheptanal; 3,3,5-Trimethyl-n-pentyl-, 3,3-Diethyl-pentyl-, 4,4-Diethylpentyl-, 3,3-Dimethyl-n-butyl-, 3,3-Dimethyl-n-pentyl-, 5,5-Dimethylheptyl-, 3,3-Dimethylheptyl-, 3,3,4-Trimethylpentyl, 3,4-Dimethylheptyl-, 3,5-Dimethylheptyl-, 4,4-Dimethylheptyl-, 3,3-Diethylhexyl-, 4,4-Dimethylhexyl-, 4,5-Dimethylhexyl-, 3,4-Dimethylhexyl-, 3,5-Dimethylhexyl-, 3,3-Dimethylhexyl-, 3,4-Diethylhexyl-, 3-Methyl-4-ethylpentyl, 3-Methyl-4-ethylhexyl-, 3,3,4-Trimethylpentyl-, 3,4,4-Trimethylpentyl-, 3,3,4-Trimethylhexyl-, 3,4,4-Trimethylhexyl-, 3,3,4,4,-Tetramethylpentylaldehyd; insbesondere C<sub>2</sub> bis C<sub>12</sub>-n.-Alkanale.

Besonders bevorzugte mehrwertige Alkohole im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Trimethylolbutan, Neopentylglykol und Pentaerythrit. Der meist bevorzugte Alkohol ist Trimethylolpropan.

Die Erfindung wird jetzt in den nachfolgenden Beispielen erläutert.

35

40

45

## Beispiele

## Beispiel 1: Herstellung von Roh-TMP

5 Roh-TMP wurde wie folgt dargestellt:

Eine Apparatur bestehend aus zwei beheizbaren, durch Überlaufrohre miteinander verbundenen Rührkesseln mit einem Fassungsvermögen von insgesamt 72 l wurde mit frischer, wässriger Form-  
10 aldehydlösung (4300 g/h in Form der 40 %igen wässrigen Lösung und n-Butyraldehyd (1800 g/h) und mit frischem Trimethylamin als Katalysator (130 g/h) in Form der 45 %igen wässrigen Lösung konti-  
nuierlich beschickt. Der Reaktoren wurden dabei auf 40°C tem-  
periert.

15 Der Austrag wurde direkt in den oberen Teil eines Fallfilmver-  
dampfers mit aufgesetzter Kolonne geleitet und dort bei normalem Druck destillativ in ein leichtsiedendes Kopfprodukt, im wesentlichen enthaltend n-Butyraldehyd, Ethylacrolein, Formaldehyd,  
20 Wasser und Trimethylamin, und ein hochsiedendes Sumpfprodukt auf-  
getrennt.

Das Kopfprodukt wurde kontinuierlich kondensiert und in die oben beschriebenen Reaktoren zurückgeführt.

25 Das hochsiedende Sumpfprodukt aus dem Verdampfer (ca. 33,5 kg/h) wurde kontinuierlich mit frischem Trimethylamin-Katalysator (50 g/h, in Form der 45 %igen wässrigen Lösung) versetzt und in einen beheizbaren, mit Füllkörpern versehenen Rohrreaktor mit einem  
30 Leervolumen von 12 l geführt. Der Reaktor war dabei auf 40°C tem-  
periert.

Der Austrag des Nachreaktors wurde kontinuierlich in den oberen Teil einer weiteren Destillationseinrichtung, der Formaldehydab-  
35 trennung, gegeben und dort destillativ in ein leichtsiedendes Kopfprodukt, im wesentlichen enthaltend Ethylacrolein, Form-  
aldehyd, Wasser und Trimethylamin, und ein hochsiedendes Sumpf-  
produkt aufgetrennt. Das leichtsiedende Kopfprodukt (27 kg/h) wurde kontinuierlich kondensiert und in den ersten Rührkessel zu-  
40 rückgeleitet, wohingegen das hochsiedende Sumpfprodukt gesammelt wurde.

Das so erhaltene Sumpfprodukt enthielt neben Wasser im wesentlichen Dimethylolbutyraldehyd, Formaldehyd und Spuren Monomethylol-  
45 butyraldehyd. Es wurde dann einer kontinuierlichen Hydrierung unterworfen. Dazu wurde die Reaktionslösung bei 90 bar und 115°C in einem Hauptreaktor in Kreislauf-/Rieselfahrweise und einem nach-

## 12

geschalteten Nachreaktor in Kreislauffahrweise hydriert. Der Katalysator wurde analog der DE 198 09 418 hergestellt. Er enthielt 24% CuO, 20% Cu und 46% TiO<sub>2</sub>. Die verwendete Apparatur bestand aus einem 10 m langen beheizten Nachreaktor (Innendurchmesser: 25 mm). Der Kreislaufdurchsatz betrug 25 l/h Flüssigkeit, der Reaktorzulauf wurde auf 4 kg/h eingestellt. Dementsprechend wurden 4 kg/h Hydrieraustrag erhalten.

Das nach der Hydrierung erhaltene Gemisch wurde entsprechend den 10 Beispielen 2 und 3 der DE 199 63 435 beschriebenen Methode destillativ aufgearbeitet.

• Hierbei wird das nach einer Wasserabtrennung erhaltene Gemisch in eine höher als TMP siedende Fraktion, hier Hochsiederfraktion genannt, und eine leichter als TMP siedende Fraktion aufgetrennt, hier als Mittelsieder bezeichnet.

Die so gewonnene Hochsiederfraktion setzt sich im wesentlichen aus folgenden Verbindungen zusammen: 45% TMP-DMB-Acetal, 10% linneares bis-TMP-Formal (IV), 10-25% TMP und 20-35% unbekannte Hochsieder auf.

Die erhaltene Mittelsiederfraktion setzt sich im wesentlichen aus folgenden Verbindungen zusammen: 50% bestehen aus TMP und TMP-Formiat, 10% des cyklischen TMP-Formals (V), 5-10% TMP-Formaldehydacetale (IIa), 5% 2-Ethyl-Propandiol und ca. 20% sind unbekannte Mittelsieder.

Beispiele 2 bis 11

30 Alle Versuche bis 100°C wurden in einer Rührapparatur bei Normaldruck unter Stickstoff durchgeführt. Versuche oberhalb von 100°C wurden in einem Autoclaven unter Stickstoffdruck (50 bar) durchgeführt.

35 Die Analytik erfolgte mit Hilfe von Gaschromatographie (GC) an einer DB5-Säule von J&W Scientific (30 m, 0,32 mm, 1µm), Injektor: 300°C, 90°C bei 15 K pro Minute. Die Detektion erfolgte mit FID.

40 Beispiele 2 bis 9

100 g Hochsiederfraktion, wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt, wurden mit der in der Tabelle 1 beschriebenen Menge an 45 Wasser und Ameisensäure versetzt und auf die angegebene Temperatur unter Rühren und Schutzgas erhitzt. Bei Temperaturen oberhalb 100°C wurde die Reaktion im Autoclaven durchgeführt. Die

## 13

pH-Werte lagen bei allen Versuchen zwischen 2 und 3. Die Zunahmen an Dimethylolbutanol (DMB) beziehungsweise Trimethylolpropan (TMP) wurden gaschromatographisch bestimmt und sind, bezogen auf einen Vergleich mit gleicher Wassermenge ohne Säure bei sonst gleichen Versuchsbedingungen, als Ausbeutezunahme in GC-Flächenprozent (GC-Fl.-%) angegeben. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1

Nr.	Temp. [°C]	Vers.Dauer [h]	Wassermenge [g] [Gew.-%] <sup>1</sup>		HCOOH-Menge [Gew.-%] <sup>1</sup>	Zunahme an DMB [GC Fl.-%]	Zunahme an TMP [GC Fl.-%]
2	80	6	0	0	5,0	0	-3,3
3	120	4	0	0	5,0	0	-6,4
4	100	6	100	50	10,0	3,4	7,3
5	100	6	100	50	2,5	4,1	18,9
6	100	6	30	23	2,5	2,6	5,5
7	100	6	70	41	2,5	3,6	15,8
8	100	6	300	75	1,0	9,4	31,8
9	100	6	500	83	1,0	5,3	36,3

<sup>1</sup> Gew.-% beziehen sich auf die Gesamtmenge aus Hochsiederfraktion und Wasser

25

## Beispiel 10

100 g Mittelsiederfraktion, wie in Beispiel 1 erhalten, wurden mit der in der Tabelle beschriebenen Menge an Wasser und Ameisensäure versetzt und auf die angegebene Temperatur unter Rühren und Schutzgas erhitzt. Die Auswertung mit GC-Analytik zeigt den Anstieg an Trimethylolpropan (TMP) und 2,2'-Dimethylolbutanal (DMB). Der pH-Wert lag bei 2,4. Das Ergebnis ist in Tabelle 2 zusammengefasst.

35

## Tabelle 2

Nr.	Temp. [°C]	Vers.Dauer [h]	Wassermenge [g] [Gew.-%] <sup>1</sup>		HCOOH-Menge [Gew.-%] <sup>1</sup>	Zunahme an DMB [GC Fl.-%]	Zunahme an TMP [GC Fl.-%]
10	100	6	100	50	1,0	0	25,9

<sup>1</sup> Gew.-% beziehen sich auf die Gesamtmenge aus Hochsiederfraktion und Wasser

45

## Beispiel 11

50 g Hochsiederfraktion wurden mit 50 g Mittelsiederfraktion, jeweils erhalten wie in Beispiel 1 beschrieben, gemischt. Das  
5 Gemisch wurde mit der in der Tabelle 3 beschriebenen Menge an Wasser und Ameisensäure versetzt und auf die angegebene Temperatur unter Rühren und Schutzgas erhitzt. Die Auswertung mit GC-Analytik zeigt den Anstieg an Trimethylolpropan (TMP) und 2,2'-Dimethylolbutanal (DMB). Der pH-Wert liegt bei 2,1.

10

Tabelle 3

Nr.	Temp. [°C]	Vers.Dauer [h]	Wassermenge [g]	Wassermenge [Gew.-%] <sup>1</sup>	HCOOH-Menge [Gew.-%] <sup>1</sup>	Zunahme an DMB [GC Fl.-%]	Zunahme an TMP [GC Fl.-%]
15	11	100	6	300	75	1,0	3,9

15 <sup>1</sup> Gew.-% beziehen sich auf die Gesamtmenge aus Hochsiederfraktion und Wasser

20

25

30

35

40

45

Verfahren zur Ausbeuteerhöhung bei der Herstellung von mehrwertigen Alkoholen durch Spaltung acetalhaltiger Nebenprodukte

5 Zusammenfassung

Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist ein Verfahren zur Ausbeuteerhöhung bei der Herstellung von durch Kondensation von Formaldehyd mit einem höheren Aldehyd erhaltenen mehrwertigen Al-  
10 koholen, insbesondere Trimethylolpropan, durch Säurebehandlung eines durch Aufarbeitung erhaltenen, Derivate dieser Alkohole enthaltenden und höher als der jeweilige Alkohol siedenden Ge-  
15 mischs (Hochsiederfraktion) und Rückgewinnung des mehrwertigen Alkohols aus der säurebehandelten Hochsiederfraktion, dadurch ge-  
kennzeichnet, dass der Wassergehalt der Hochsiederfraktion 20 bis 90 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge aus Hochsiederfraktion und Wasser, beträgt.

20

25

30

35

40

45